

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANCAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.189.523

②① N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.22638

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②② Date de dépôt 21 juin 1973, à 14 h 19 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 25-1-1974.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 22 b 7/00; B 01 d 13/00, 31/00;
C 22 b 11/04, 23/00.
- ⑦① Déposant : Société dite : HAGER & ELSASSER, résidant en République Fédérale d'Allemagne
- ⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Jean-Michel Wagret, 10, rue de la Pépinière, 75008 Paris.
- ⑤④ Procédé pour récupérer des matériaux de valeur à partir de bains de rinçage industriels.
- ⑦② Invention de :
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 21 juin 1972, n. P 22 30 243.8 au nom de la demanderesse.*

BAD ORIGINAL

1 L'invention concerne un procédé et un dispositif pour récupérer des
matières de valeur, telles que des métaux précieux, des métaux et des
substances semblables, à partir de bains de rinçage industriels.

5 La récupération de substances dissoutes dans des solutions aqueuses, qui
sont utilisées avec des concentrations déterminées et dans des conditions
définies, par exemple pour les finissages de tous types de matériaux, pose
de grandes difficultés dans l'industrie. Ainsi on ne connaît pas encore
jusqu'ici de procédé rentable pour récupérer le nickel qui se dépose en
10 quantités importantes dans les bains de rinçage lors de la galvanisation. La
récupération de sels métalliques dans le finissage de surfaces métalliques,
par exemple de sels de métaux précieux, platine, paladium, rhodium, or,
argent, nickel, cuivre, zinc, chrome, cadmium, fer, aluminium etc. -
présente un grand intérêt. Ceci est valable aussi pour la récupération d'acides
15 organiques, à partir des bains d'oxydation anodique de l'aluminium, par
exemple l'acide maléique, et des colorants organiques à partir de bains de
rinçage pour la coloration de métaux.

La présente invention se propose de fournir un procédé rentable pour récupé-
rer de telles substances dissoutes dans des solutions aqueuses. L'invention
concerne en outre la récupération des substances citées ci-dessus ainsi que
20 par exemple de substances organiques et minérales à partir d'eaux usées
de différentes branches de l'industrie, par exemple le traitement des aliments
et l'industrie chimique, dans lesquelles il serait avantageux de récupérer
les substances utiles au stade du déversement des eaux usées.

25 Ce problème est résolu, suivant l'invention, grâce au fait que le bain de
rinçage est tout d'abord concentré puis est soumis à une osmose inversée.
Ces bains de rinçage peuvent être constitués par des solutions aqueuses de
tous types dans lesquelles sont dissoutes des substances qu'il est intéressant
de récupérer, par exemple des métaux précieux ou simplement des métaux.

30 L'invention peut être utilisée de façon avantageuse avec des bains de rinçage
dits économiques ou dormants étant donné qu'il y apparaît une concentration
ou un enrichissement des matériaux. Etant donné que ce type de bain est
immobile les quantités de liquide qui sont soumises à l'osmose inversée
ne sont pas importantes.

- 1 Si l'on veut récupérer presque totalement les substances de valeur, le liquide doit être reconcentré, ce qui est obtenu en recyclant le concentré, le cas échéant avec interposition d'un réservoir de stockage dans la conduite d'amenée aux cellules d'osmose, ou en disposant au moins un autre étage
5 d'osmose en aval des premières cellules d'osmose inversée, ou en enrichissant le concentré dans des évaporateurs à basse pression disposés en aval.

- Habituellement, le concentré contient encore des substances nocives et un autre but de l'invention consiste à séparer les substances perturbatrices ou nocives du concentré obtenu par osmose inversée. Ceci peut être réalisé
10 dans un étage de purification branché en aval des cellules d'osmose et dans lequel le concentré est soumis à un traitement chimique ou à une précipitation, une floculation, une adsorption, un traitement à l'aide de matières échangeuses d'ions, une filtration ou un traitement semblable. On peut aussi traiter de nouveau le concentré dans des cellules d'osmose faisant partie de l'étage
15 de purification, étant donné que, pour réutiliser les substances souhaitées, il est important d'éliminer les substances non souhaitées.

- L'eau pure (perméat) utilisée pour l'osmose inversée peut être utilisée pour remplir les baignoires dormantes ou statiques ou par exemple être renvoyée dans le circuit de circulation d'eau dans le finissage de
20 surfaces métalliques où l'on utilise des baignoires courantes.

La réutilisation du perméat présente l'avantage que la consommation d'eau peut être maintenue très faible. En outre, le procédé de récupération suivant l'invention présente l'avantage que la concentration du bain de rinçage dormant peut être maintenue constante.

- 25 La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description suivante de plusieurs formes de réalisation du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, données à titre d'exemple et représentées au dessin annexé dans lequel :

- La figure 1 est un schéma d'une installation pour la récupération de substances
30 à partir d'un bain de rinçage dormant, à l'aide d'une osmose inversée.

La figure 2 est un schéma d'une installation semblable mais dans laquelle un bain de rinçage courant est disposé en aval du bain de rinçage dormant.

1 La figure 3 est un schéma d'une installation semblable à celle de la figure 2,
mais qui peut être combinée avec une installation d'échange d'ions en
circuit fermé.

5 La référence 10 désigne le bain de traitement, par exemple le bain de gal-
vanisation, dans lequel a lieu le traitement de pièces d'oeuvre de différents
types . Pour éliminer le liquide de traitement concentré qui est entraîné
par un film de liquide adhérent à la pièce d'oeuvre , un bain de rinçage 11
est disposé en aval du bain de traitement . Dans ce bain les substances
10 dissoutes sont concentrées. Il s'agit des substances de valeur pour la récu-
pération desquelles est prévu le dispositif décrit ci-dessous. Dans ce but, la
solution aqueuse, évacuée du bain dormant 11 au moyen de la conduite 12 dans
laquelle sont insérées des pompes 13 servant à augmenter la pression, est
amenée vers des cellules d'osmose 14. Le concentré qui y est extrait est
15 traité , en fonction du degré de purification souhaité, dans un étage de puri-
fication désigné dans son ensemble par la référence 15, puis est renvoyé
complètement ou partiellement, vers le bain de traitement 10, par l'intermé-
diaire de la conduite 16. Une vanne à trois voies 19 est branchée en amont
de l'étage de purification, de sorte qu'éventuellement le concentré peut être
renvoyé directement dans le bain de traitement 10, sans passer par l'étage
20 de purification. Le perméat (eau pure) sortant de la cellule d'osmose 14 est
renvoyé vers le bain de rinçage 11, par l'intermédiaire de la conduite 18. Pour
être enrichi, le concentré peut être envoyé partiellement ou totalement, à
partir de la conduite 16, dans la conduite 12, le cas échéant après avoir été
rassemblé dans un réservoir, pour être de nouveau admis dans les cellules
25 d'osmose 14.

Ce dispositif permet de récupérer presque totalement les substances adhérent
aux pièces d'oeuvre et tombant dans le bain de rinçage 11. En outre, ce cir-
cuit présente l'avantage de permettre une économie d'eau importante. L'osmose
inversée dans les cellules d'osmose 14 permet d'éliminer jusqu'à environ
30 90% des substances contenues dans le bain de rinçage dormant à traiter. Les
10% restants ne perturbent pas le processus de rinçage étant donné qu'ils
restent dans le circuit fermé de rinçage. La concentration de ces substances
ne peut pas augmenter étant donné que le taux d'extraction dans les cellules
d'osmose 14 reste toujours le même. En outre, le traitement complet ou
35 partiel de l'eau de rinçage à la sortie du bain 11, par les cellules d'osmose
14, agit sur la concentration résiduelle du bain de rinçage de façon qu'il n'y
ait qu'une faible perte par entraînement à la sortie du bain de rinçage dor-
mant vers des bains ultérieurs quelconques.

1 Des processus chimiques et physiques peuvent faire apparaître des produits de dégradation qui se trouvent dans le concentré quittant les cellules d'osmose. Il peut s'agir de substances perturbatrices qui sont apparues lors du traitement des pièces d'oeuvre, par exemple des produits de dégradation de
5 lustrants ou d'agents mouillants dans les bains de galvanisation. Lors du renvoi du concentré dans le bain de traitement 10 on risque donc d'augmenter la concentration de ces produits de dégradation dans le bain de traitement. Pour séparer ces substances perturbatrices des substances devant être récupérées pour le bain de traitement, on prévoit un étage de purification
10 15. Lors de la récupération du nickel par exemple l'étage de purification est le siège des processus suivants :

- a) - Précipitation du nickel, lavage du résidu pour éliminer complètement les substances perturbatrices.
- b) - Traitement du concentré au moyen de charbon actif, traitement à l'aide
15 d'agents échangeurs d'ions, adsorption au moyen de résines d'adsorption et/ou
- c) - Traitement par une autre osmose inversée et/ou le cas échéant ultra-filtration (filtration extrêmement fine).

Dans le schéma représenté dans la figure 2 un autre bain de rinçage 21 est disposé en aval du bain de rinçage dormant. Les éléments identiques à
20 ceux de la figure 1 sont désignés par la même référence. Bien que les substances adhérant aux pièces d'oeuvre soient largement éliminées par rinçage dans le premier bain de rinçage dormant, des petites quantités de substances éventuellement de valeur, dont la récupération est intéressante du moins lorsqu'il s'agit de métaux précieux, platine, or etc. - sont encore entraînées
25 On peut faire en sorte que le perméat sortant des cellules d'osmose par la conduite 18 soit envoyé, pour être de nouveau utilisé, dans le bain de rinçage dormant 11 ainsi que dans le bain courant 28. En outre, une conduite 22 est prévue pour envoyer l'eau de rinçage provenant du bain de rinçage 21, vers les cellules d'osmose, par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies.

30 La figure 3 représente un schéma de l'installation décrite associée à une installation en circuit fermé pour le traitement de l'eau de rinçage. Dans cette installation, l'eau de rinçage est envoyée dans un réservoir collecteur 30 en même temps que d'autres eaux de rinçage provenant de l'installation et est ensuite déminéralisée dans une installation échangeuse d'ions désignée

- 1 dans son ensemble par la référence 31. Un tel traitement du perméat peut être très utile dans le cas de certaines substances chimiques.

- Comme on l'a vu précédemment, environ 90% seulement des substances sont retenues ou extraites dans les cellules d'osmose. La partie restante, représentant 10% du perméat, ne présente pas la teneur en sels qui existait avant l'entrée dans les cellules d'osmose. Etant donné que le pouvoir de retenue dans les cellules d'osmose est différent pour les différents sels ou composés chimiques, malgré le taux d'extraction élevé des cellules d'osmose, il peut encore apparaître un enrichissement dans le circuit fermé de récupération.
- 10 Pour éviter ceci, il est avantageux que le perméat passe dans l'installation échangeuse d'ions représentée schématiquement dans la figure 3. Si l'on ne prévoit pas d'installation échangeuse d'ions 31 en circuit fermé, on peut prévoir dans le circuit d'eau pure 18 des voies échangeuses d'ions (échangeurs de cations branchés en série avec des échangeurs d'ions), qui sont représentées en pointillés et désignées dans leur ensemble par la référence 32,
- 15 soit dans le circuit principal soit en dérivation.

- Le courant d'eau pure est envoyé dans le bain 21 et/ou dans le bain dormant 11. L'eau de rinçage provenant du bain 21 peut être envoyée directement dans le réservoir collecteur 30 pour un traitement ultérieur. Cependant
- 20 elle peut aussi être envoyée, comme dans la forme de réalisation de la figure 2, dans les cellules d'osmose 14, dans le cas où il s'agit de substances chimiques de valeur qu'il est intéressant de récupérer.

- L'invention va être illustrée à l'aide d'un exemple de traitement pour la récupération de sels de nickel à partir de bains de rinçage dormants ou courants
- 25 disposés en amont de bains de galvanisation ou nickel.

Le bain concentré de galvanisation contenant du nickel possède la composition suivants :

	sulfate de nickel	300 g/l
	chlorure de nickel	60 g/l
30	acide borique	40 g/l

- 1 Substances entraînées dans le bain de rinçage dormant :

sulfate et chlorure de nickel	
concentration allant jusqu'à	3500 mg/l
acide borique	500 mg/l

- 5 Ce bain de rinçage dormant est envoyé dans l'installation d'osmose. Les résultats sont les suivants :

	<u>concentré</u>	<u>perméat</u>
sulfate et chlorure de nickel	7 700 mg/l	65 mg/l
acide borique	650 mg/l	150 mg/l

- 10 Le procédé décrit est utilisable dans de nombreuses applications et n'est pas limité uniquement à la récupération de métaux, tels le nickel ou de métaux précieux. Il peut être utilisé aussi par exemple pour la récupération de protéines ou de lactose à partir du petit lait. Il peut aussi être utilisé de façon avantageuse lorsqu'il est très important pour le déroulement du
- 15 processus de ne pas dépasser une concentration déterminée dans le bain de rinçage, par exemple lorsque cela pourrait conduire à une forte concentration d'une substance chimique attaquant la surface des pièces d'oeuvre ou à la formation de taches sur celles-ci par suite d'un dépôt important, comme cela est le cas par exemple dans les bains de galvanisation. Le traitement de
- 20 l'eau de rinçage provenant du bain de rinçage permet de maintenir la concentration constante.

REVENDEICATIONS

- 1 1 - Procédé pour récupérer des substances de valeur, telles que des métaux, des métaux précieux, à partir de bains de rinçage industriels, caractérisé par le fait qu'il consiste tout d'abord à concentrer le bain de rinçage puis à le soumettre à une osmose inversée.
- 5 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on sépare les substances perturbatrices du concentré obtenu par osmose inversée, par exemple par traitement approprié tel que précipitation, floculation, adsorption, traitement par échangeurs d'ions ou par filtration.
- 3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le concentré est soumis successivement à deux traitements d'osmose inversée.
- 10 4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on recycle le concentré en amont des cellules d'osmose.
- 5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on renvoie le perméat dans le bain de rinçage.
- 15 6 - Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une cellule d'osmose (14) est branchée en aval du bain de rinçage (11 - 21).
- 7 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'une conduite (18) pour le perméat est branchée entre la cellule d'osmose (14) et le bain de rinçage (11 - 21).
- 20 8 - Dispositif suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'une installation échangeuse d'ions (32) est insérée dans la conduite (18) pour le perméat.
- 9 - Dispositif suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que la conduite (18) pour le perméat est raccordée au réservoir collecteur (30) d'une installation échangeuse d'ions (31) pour la récupération de l'eau de rinçage.
- 25

1 10 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que le bain de rinçage est un bain dormant.

11 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que le bain de rinçage est constitué par un bain de rinçage dormant en aval duquel est
5 disposé un bain de rinçage courant.

12 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'un étage de purification (15) est branché dans la conduite de retour (16) pour le concentré.

13 - Dispositif suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'une
10 conduite de retour pour le concentré est branchée entre la conduite (16) pour le concentré et la conduite d'aspiration (12) branchée entre le bain de rinçage (11, 12) et la cellule d'osmose (14).

14 - Dispositif suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'un réservoir intermédiaire est disposé dans la conduite de retour pour le concen-
15 tré.



